

## §27. Второе начало термодинамики

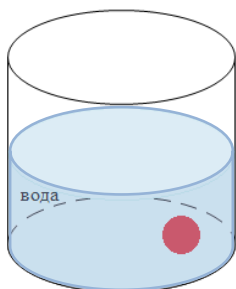
Как мы уже говорили, термодинамика первоначально возникла как наука о превращении теплоты в механическую работу. Однако законы, лежащие в основе термодинамики, имеют настолько общий характер, что в настоящее время их продолжают использовать для исследования многочисленных физических и химических процессов, а также для изучения свойств вещества и излучения.

Основу термодинамики составляют два её начала, полученные в результате обобщения огромного количества экспериментальных данных.

Первое начало термодинамики, по своей сути являющееся законом сохранения энергии, гласит (см. §22): количество теплоты  $Q$ , сообщённое макросистеме, идёт на приращение  $\Delta U$  её внутренней энергии и на совершение системой работы  $A$  над внешними телами:  $Q = \Delta U + A$  или  $\delta Q = dU + \delta A$ . Другая формулировка первого начала в терминах тепловых машин звучит следующим образом: *невозможна тепловая машина, которая производила бы работу большую, чем тепло, которое подводится к ней извне  $A = Q_1 - Q_2$ ,  $A < Q_1$* . Тепловая машина, которая могла бы это делать, носит название *вечного двигателя (perpetuum mobile) первого рода*. Т.е., *невозможен вечный двигатель первого рода*.

Первое начало термодинамики выполняется всегда для всех макроскопических тел. Но зададимся вопросом, всякий ли процесс, удовлетворяющий этому закону, возможен?

Рассмотрим простой пример. Возьмём 500 г воды при температуре 20°C и опустим в нее алюминиевый шарик массой 100 г нагретый до температуры 50°C.



$$m_{H_2O} = 500 \text{ г} = 0,5 \text{ кг}$$

$$t_{H_2O} = 20^\circ\text{C}$$

$$c_{H_2O} = 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$$m_{Al} = 100 \text{ г} = 0,1 \text{ кг}$$

$$t_{Al} = 50^\circ\text{C}$$

$$c_{Al} = 900 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Никакая работа в системе «шарик – вода» не совершается, следовательно, в полном соответствии с первым началом термодинамики количество

теплоты, отданное одним из тел, целиком пошло на увеличение внутренней энергии второго:

$$V = const, A = 0 \Rightarrow Q = \Delta U.$$

Однако, внутренняя энергия какого тела (воды или шарика) увеличилась, а какого – уменьшилась из приведенных формул сказать нельзя. Более того, возможно бесконечно много результирующих состояний, в том числе таких, при которых горячий шарик еще больше

нагрелся, а изначально холодная вода ещё больше остыла. Например, температура шарика стала  $90^{\circ}\text{C}$ , а температура воды упала до  $18,3^{\circ}\text{C}$ . Расчёт подтверждает, что такой процесс удовлетворяет первому началу:

$$t_{2H_2O} = 18,3^{\circ}\text{C}$$

$$t_{2Al} = 90^{\circ}\text{C}.$$

$$|\Delta U_{H_2O}| = \Delta U_{Al}$$

$$-\Delta U_{H_2O} = \Delta U_{Al}$$

$$|Q_{H_2O}| = Q_{Al}$$

$$|Q_{H_2O}| = -c_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot (t_{2H_2O} - t_{1H_2O}) = -4200 \cdot 0,5 \cdot (18,3 - 20) = 4200 \cdot 0,5 \cdot 1,7 \approx \\ \approx 3,6 \text{ кДж}$$

$$Q_{Al} = c_{Al} \cdot m_{Al} \cdot (t_{2Al} - t_{1Al}) = 900 \cdot 0,1 \cdot (90 - 50) = 900 \cdot 0,1 \cdot 40 \approx 3,6 \text{ кДж}$$

Описанный мысленный, а точнее, вымышленный эксперимент, противоречит всему нашему опыту. Мы точно знаем, что изолированная система, предоставленная сама себе, приходит в тепловое равновесие, причём более нагретые тела отдают энергию менее нагретым (см. §19 и §22). Именно представлению о направлении протекания процессов противоречит наш вымышленный эксперимент, а не первому началу термодинамики. Иными словами, первое начало термодинамики позволяет лишь указать, как изменяются величины, если происходит некоторый процесс, но на вопрос, возможен ли такой процесс, первое начало не отвечает.

В термодинамике направление протекания процессов определяется *вторым началом термодинамики*.

Теплообмен – не единственный процесс, имеющий одностороннюю направленность. Откройте пробирку, в которой содержится нашатырный спирт (водный раствор гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 10% концентрация аммиака в

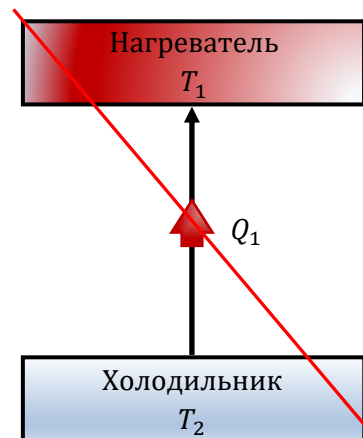


воде) – жидкость с очень резким запахом. Если помещение проветривается (не изолировано), запах аммиака через некоторое время исчезнет, если же помещение герметично и аммиаку некуда выветриваться, то мы будем его ощущать бесконечно долго и никогда не дождёмся, что бы газ снова собрался весь в пробирку. Капля краски или чернил растворится в воде и никогда сама собой не соберётся снова в

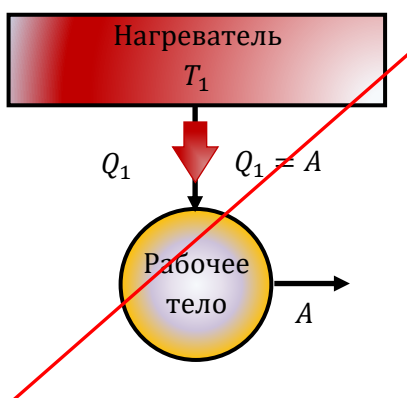
каплю. Эти два примера, на первый взгляд, ничего общего ни с теплообменом, ни с термодинамикой не имеют. Но только на первый взгляд. Все рассмотренные процессы необратимы, они могут идти *самопроизвольно* только в одном направлении и не могут в другом.

Вернёмся к теплообмену. А можно ли всё-таки отобрать теплоту от менее нагретого тела в пользу более нагретого? Можно. Именно это и делает холодильник, поддерживая хранящиеся в его морозилке продукты при низкой температуре и нагревая воздух в комнате (см. §26). Правда, переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому не является единственным результатом «деятельности» холодильника, он ещё потребляет электроэнергию, переход теплоты не является самопроизвольным.

Именно эту мысль сформулировал в 1850 г. немецкий физик Рудольф Клаузиус в качестве *второго начала термодинамики*: «невозможен процесс самопроизвольной передачи теплоты от менее нагретого тела к более нагретому». Надо подчеркнуть, что невозможен не сам процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, а такой процесс, при котором этот переход происходил без воздействия других тел и изменений в них, то есть передача тепла была бы *единственным* результатом.



В 1851 г – Уильям Томсон (за научные заслуги – барон

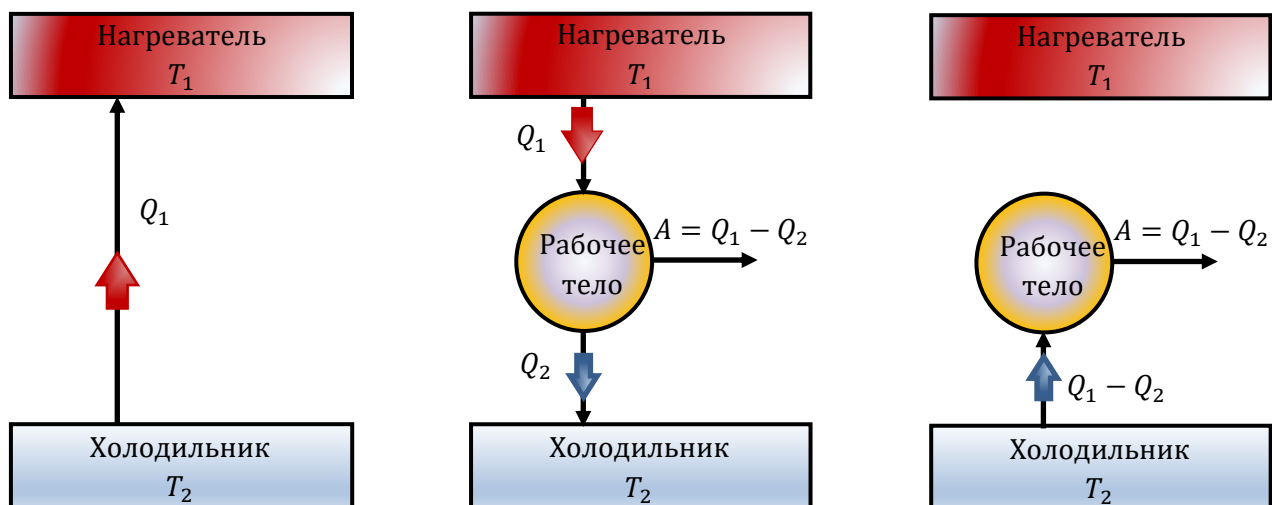


Кельвин), опираясь на работы французского инженера Никола Леонардо Сади Карно, предложил другую возможную формулировку *второго начала термодинамики*: «невозможен циклический процесс, единственный результат которого состоял бы в поглощении теплоты от нагревателя и полного преобразования её в работу».

Заметим, что всю механическую или электрическую энергию (и вообще любую энергию) можно непрерывно преобразовать во внутреннюю полностью. Достаточно вспомнить, силу трения, работа которой переводит кинетическую энергию тела во внутреннюю, или закон Джоуля – Ленца, о теплоте, выделяющейся в проводящей среде, когда по ней течёт электрический ток. А вот внутренняя энергия непрерывно полностью преобразовываться в любую другую энергию не может, необходимо «платить» своеобразный налог в виде некоторого количества теплоты, отданного «холодильнику». Тепловую машину, полностью превращающую всю полученную ею теплоту

в работу, называют *вечным двигателем (perpetuum mobile) второго рода*. Таким образом, формулировка Кельвина второго начала термодинамики, по сути, утверждает, что: *невозможен вечный двигатель второго рода*.

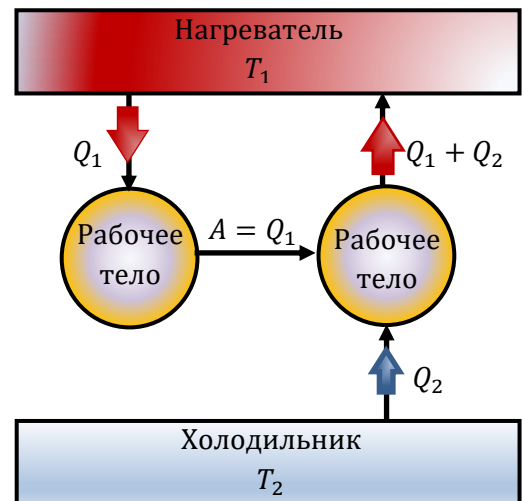
Формулировки второго начала термодинамики данные Клаузиусом и Кельвином эквиваленты. Если не выполняется формулировка Клаузиуса, то не выполняется и формулировка Кельвина. Допустим, что формулировка Клаузиуса неверна, и тепло может самопроизвольно перейти от менее нагретого тела к более нагретому, тогда мы сможем обратить всю поглощённую системой теплоту в работу без изменений в окружающей среде. Покажем это с помощью схемы тепловой машины.



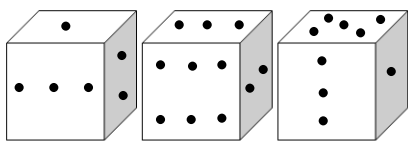
Пусть нам удалось создать процесс, в котором тепло  $Q_1$  без воздействия других тел переходит от менее нагретого тела – холодильника, температура которого  $T_2$ , более нагретому телу – нагревателю с температурой  $T_1$ . Тогда, на следующем шаге мы могли бы передать это тепло рабочему телу  $T_1 > T_{p.t.} > T_2$ , оно бы превратило часть, переданного тепла в работу  $A$ , а оставшуюся часть вернуло бы холодильнику  $Q_2$ . Окончательный результат состоял бы в том, что состояние нагревателя не изменялось бы (всё, что он получал, сразу бы отдавалось рабочему телу), а единственный результат работы такой тепловой машины состоял бы в производстве работы  $A = Q_1 - Q_2$ . Всё равно, что никакого нагревателя в системе и не было. Значит, такая тепловая машина могла бы всю получаемую теплоту переводить в работу.

Допустим теперь, что неверна формулировка Кельвина и у нас есть тепловая машина, которая может все полученное от нагревателя тепло преобразовать в работу. Соединим вал этой машины с валом другой машины, работающей по обратному циклу Карно. Тогда, получив от нагревателя тепло  $Q_1$ , первая машина совершит работу  $A = Q_1$ . Вторая машина за счет этой работы заберет у холодильника тепло  $Q_2$  и передаст нагревателю

$Q'_1 = Q_2 + A = Q_2 + Q_1 > Q_1$ . В конце цикла рабочее тела вернутся в исходное состояние, а нагревателю из холодильника в итоге перейдет тепло  $Q_2$ . Таким образом, без изменений в других телах, тепло перешло от менее нагретого к более нагретому. Мы показали, что если неверна одна формулировка, то неверна и другая. Тем самым эквивалентность формулировок доказана.



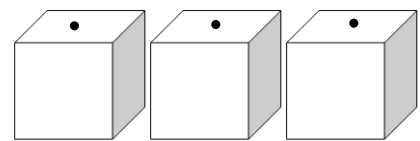
Современная формулировка второго начала



термодинамики связывает направление протекания тепловых процессов с изменением энтропии системы. Рассмотрим, что происходит в замкнутой системе на примере кубиков из §25.

Пусть наши 3 кубика лежат на подносе, который периодически

подбрасывает их, имитируя тепловое движение. Допустим, мы на какое-то время нарушили замкнутость этой системы и положили все кубики «единицами» вверх. Макросостояние с  $\Sigma = 3$  достигается единственным способом, поэтому его энтропия равна 0. После подбрасывания одного кубика, на нем, скорее всего, выпадет не «единица», сумма граней вырастет – энтропия системы увеличится. После многих подбрасываний положение кубиков будет случайным, но при этом чаще всего будут реализовываться



состояния с  $\Sigma = 9 \dots 12$ , т.е. состояния с максимальной энтропией. Таким образом, в результате «теплового» движения энтропия нашей системы растет и достигает своего максимума. Иногда говорят, что в такой системе имеет место *производство энтропии*. Вероятность того, что система вернется в исходное состояние мала, но отлична от 0 (примерно 1:200). Но если кубиков будет, например, 22, то шанс застать их снова в начальном состоянии равен  $1:10^{17}$ . Даже если подбрасывать кубики 100 раз в секунду, все «единицы» будут выпадать примерно 1 раз за 40 миллионов лет. А если кубиков будет как молекул  $10^{23}$ ? Очевидно, что система никогда не вернется в исходное состояние. Более того, вероятность существенного отклонения от состояния с максимальной энтропией (статистическим весом, вероятностью) также ничтожно мала.

Достигнутое системой состояние с максимально возможной для данных условий энтропией будет оставаться неизменным, то есть это состояние есть состояние равновесия.

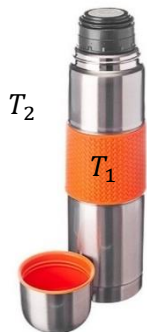
Закон возрастания (а точнее, не убывания) энтропии и есть современная формулировка *второго начала термодинамики*: энтропия замкнутой макросистемы не уменьшается – она либо возрастает, либо остаётся постоянной  $dS \geq 0$ ,  $\Delta S \geq 0$ .

Вводя определение энтропии, мы всё время подчёркивали, что рассматриваем только равновесные процессы, переводящие систему из одного состояния в другое. Если теперь система получает (отдает) тепло в неравновесном процессе, то увеличение энтропии из-за движения системы к равновесию (производство энтропии) добавляется к изменению энтропии подведенным теплом, и равенство из определения энтропии, данного Клаузиусом (см. §25), превращается в неравенство:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

причем равенство соответствует равновесному (обратимому) процессу, а неравенство – неравновесному (необратимому).

Также как и формулировка Клаузиуса, закон возрастания энтропии – второе начало термодинамики – определяет направление протекания тепловых процессов. Покажем эквивалентность этих формулировок.



Пусть у нас есть две системы (1 и 2), которые могут обмениваться теплом, но очень-очень медленно, так, что каждая из систем в любой момент времени находится в равновесном состоянии, то есть совершает равновесный процесс. Примером такой ситуации является термос из параграфа §23 – (1), который медленно отдает тепло комнате – (2). Будем полагать, что комната теплоизолированная и теплообмена с окружающей средой нет. Хотя внутри и термоса, и комнаты равновесное состояние, система термос – комната не

находится в равновесии, так как температуры в термосе и в комнате различны.

Запишем первое начало термодинамики для обеих систем. Учтем, что работа при теплообмене не совершается  $\delta A = 0$ , а процессы и в термосе, и в комнате – обратимые.

$$dU_1 = \delta Q_1 = T_1 dS_1, \quad dS_1 = \frac{dU_1}{T_1}$$

$$dU_2 = \delta Q_2 = T_2 dS_2, \quad dS_2 = \frac{dU_2}{T_2}$$

Поскольку объединенная система замкнута, ее внутренняя энергия не изменяется:

$$U_1 + U_2 = \text{const}$$

$$d(U_1 + U_2) = d(\text{const}), \quad dU_1 + dU_2 = 0, \quad dU_1 = -dU_2.$$

Энтропия объединенной системы, равная сумме энтропий ее частей ввиду аддитивности энтропии, согласно современной формулировке второго начала термодинамики не убывает:  $dS \geq 0$ .

$$dS = d(S_1 + S_2) = dS_1 + dS_2 \geq 0$$

Используя полученные соотношения для внутренней энергии и энтропии, получаем

$$dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = \frac{-dU_2}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = dU_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

Если температура в термосе  $T_1$  больше комнатной  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), значит

$$\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

и первый множитель тоже должен быть положительным  $dU_2 \geq 0$  и внутренняя энергия комнаты не может уменьшаться (а термоса – увеличиваться), то есть тепло может передаваться только от более нагретого тела к менее нагретому.

Рассуждения можно провести и в обратном порядке: если  $T_1 \geq T_2$ , то согласно формулировке Клаузиуса тепло может передаваться только от 1 к 2, а значит  $dU_2 \geq 0$  и, следовательно,  $dS \geq 0$ . Эквивалентность формулировок доказана.